

Process for producing recording paper for ink jet recording and optical bar code printing

Patent Number: ☐ US4440827
Publication date: 1984-04-03
Inventor(s): MIYAMOTO SHIGEHIKO (JP); WATANABE YOSHINOBU (JP)
Applicant(s): MITSUBISHI PAPER MILLS LTD (JP)
Requested Patent: ☐ DE3151471
Application Number: US19830465189 19830209
Priority Number(s): JP19800184682 19801225
IPC Classification:
EC Classification: B41M5/00J2, D21H19/82B
Equivalents: JP1598939C, ☐ JP57107879, JP61060794B

Abstract

In producing a recording paper having, on the surface of a support, a coating layer comprising inorganic pigment and aqueous polymeric binder, a recording paper giving a high color density of image, a clear color tone of image and a high resolution and suitable for multi-color recording was obtained by preparing said coating layer by twice or more repeating a step which comprises coating a coating color prepared by mixing 100 parts by weight of said inorganic pigment containing 50-100 parts by weight of synthetic silica with 2-18 parts by weight of said aqueous polymeric binder in an amount of 2-9 g solid/m² per one side of the support by one run of coating procedure and then drying the coating color.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Offenlegungsschrift
DE 3151471 A1

51 Int. Cl. 3:
D 21 H 1/28
D 21 H 5/00

21 Aktenzeichen:
22 Anmeldetag:
23 Offenlegungstag:

P 31 51 471.5-45
24. 12. 81
12. 8. 82

Behörden Eigentum

DE 3151471 A1

50 Unionspriorität: 52 53 51
25.12.80 JP P184682-80

71 Anmelder:
Mitsubishi Paper Mills, Ltd., Tokyo, JP

74 Vertreter:
Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.;
Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fuchsle, K., Dipl.-Ing.; Hansen, B.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

72 Erfinder:
Miyamoto, Shigehiko, Kamagaya, JP; Watanabe,
Yoshinobu, Matsudo, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Herstellung von Aufzeichnungspapier

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aufzeichnungspapier, bei dem die Oberfläche eines Trägers mit einer Überzugsschicht aus einem anorganischen Pigment und einem wäßrigen polymeren Binder überzogen ist, bei dem man die Überzugsschicht durch zwei- oder mehrmalige Wiederholung der Beschichtungsstufe ausbildet, wobei die Beschichtungsstufe das Auftragen einer Deckfarbe, die hergestellt wurde durch Vermischen von 100 Gewichtsteilen des anorganischen Pigmentes, enthalten 50 bis 100 Gewichtsteile an synthetischen Siliziumdioxid mit 5 bis 18 Gewichtsteilen des wäßrigen polymeren Binders, in einer Menge von 2 bis 9 g Fettstoff/m² auf eine Seite des Trägers in einem Ansatz des Auftragsverfahrens und anschließendem Trocknen der Deckfarbe umfaßt.

(31 51 471)

DE 3151471 A1

24.12.81
HOFFMANN · EITLE & PARTNER
PATENTANWÄLTE

3151471

DR. ING. E. HOFFMANN (1930-1978) · DIPL.-ING. W. EITLE · DR. RER. NAT. K. HOFFMANN · DIPL.-ING. W. LEHN
DIPL.-ING. K. FUCHSLE · DR. RER. NAT. S. HANSEN
ARABELLSTRASSE 4 · D-8000 MÜNCHEN 81 · TELEFON (089) 911087 · TELEX 03-29619 (PATHE)

36 157 o/pc

24. Dezember 1981

Mitsubishi Paper Mills, Ltd., Tokyo / Japan

Verfahren zur Herstellung von Aufzeichnungspapier

P a t e n t a n s p r ü c h e

- (1.) Verfahren zur Herstellung von Aufzeichnungspapier bei dem die Oberfläche eines Trägers mit einer Überzugsschicht aus einem anorganischen Pigment und einem wäßrigen polymeren Binder überzogen ist, dadurch
- 5 g e k e n n z e i c h n e t , daß man die Überzugsschicht durch zwei- oder mehrmalige Wiederholung der Beschichtungsstufe ausbildet, wobei die Beschichtungsstufe das Auftragen einer Deckfarbe, die hergestellt wurde durch Vermischen von 100 Gewichtsteilen des
- 10 anorganischen Pigmentes, enthalten 50 bis 100 Gewichtsteile an synthetischen Siliziumdioxid mit 5 bis 18 Gewichtsteilen des wäßrigen polymeren Binders, in einer Menge von 2 bis 9 g Feststoff/m² auf eine Seite des Trägers in einem Ansatz des Auftragsver-

15

24.10.81

3151471

- 2 -

fahrens und anschließendes Trocknen der Deckfarbe umfaßt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t, daß der Gehalt an synthetischem
5 Siliziumdioxid in 100 Gewichtsteilen des anorga-
nischen Pigments 65 bis 100 Gewichtsteile beträgt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t, daß der wäßrige polymere Binder
10 Polyvinylalkohol oder oxidierte Stärke ist.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t, daß die Gesamtmenge der Deckfarbe
aus 10 bis 25 g Feststoff/m² pro Seite durch zwei- oder
15 mehrmaliges Wiederholen der Beschichtungs- und Trock-
nungsstufe erhalten wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t, daß wenigstens eine die Schreib-
20 eigenschaften verbessernde Komponente ausgewählt aus
feinen anorganischen Pulvern mit einem Brechungsindex
von 1,44 bis 1,55 in einer Menge von 20 bis 50 Ge-
wichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen des anorganischen
Pigmentes vorliegt.
25
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t, daß das anorganische feine Pulver
ausgewählt ist aus Glaspulver, pulverisiertem Sili-
ziumdioxid und kolloidalem Siliziumdioxid.
30
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t, daß die Deckfarbe 15 bis 30 Ge-
wichtsteile an nicht-filmbildenden plastischen Teil-
chen mit einer Teilchengröße von 0,02 bis 0,8 µm pro
35 100 Gewichtsteilen des anorganischen Pigmentes
enthält.

04.10.81

3151471

- 3 -

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t, daß die nicht-filmbilende plastischen
Teilchen aus plastischem Polystyrolpigment bestehen.
- 5 9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t, daß nach zwei- oder mehrfacher Wieder-
holung der Überzugs- und Trocknungsstufe das Blatt
mit der Überzugsschicht mit einem Superkalander oder
Glanzkalander behandelt wird.
- 10 10. Verwendung eines Papiers gemäß den Ansprüchen 1 bis 9
als Ink-Jet-Aufzeichnungspapier oder "optical bar
code printing-papier".

15

HOFFMANN · EITLÉ & PARTNER
PATENTANWÄLTE

3151471

DR. ING. E. HOFFMANN (1930-1974) · DIPL.-ING. W. EITLÉ · DR. RER. NAT. K. HOFFMANN · DIPL.-ING. W. LEHN
DIPL.-ING. K. FUCHSLE · DR. RER. NAT. B. HANSEN
ARABELLSTRASSE 4 · D-8000 MÜNCHEN 81 · TELEFON (089) 911087 · TELEX 05-29619 (PATHE)

- 4 -

36 157 o/pc

Mitsubishi Paper Mills, Ltd., Tokyo / Japan

Verfahren zur Herstellung von Aufzeichnungspapier

Die Erfindung betrifft ein
Verfahren zur Herstellung von Aufzeichnungspapier, wie
Aufzeichnungspapier für das Ink-Jet-Verfahren oder das "optical
bar code"-Verfahren und dergleichen.

- 5 Aufgrund der zahlreichen guten Eigenschaften, wie der
Hochgeschwindigkeitsdruckbarkeit, des niedrigen Lärms,
der großen Vielfalt der aufgezeichneten Muster, der
Einfachheit beim Mehrfarbendruck und dergleichen, hat
das Ink-Jet-Verfahren in den vergangenen Jahren auf
10 verschiedenen Gebieten, einschließlich von Informations-
instrumenten eine wichtige Stellung eingenommen. Weiter-
hin sind die durch ein Mehrfarben- Ink-Jet-Verfahren ge-
bildeten Bilder keineswegs solchen unterlegen, die durch
üblichen Mehrfarbendruck erhalten wurden. Darüber hinaus
15 benötigt man beim Mehrfarben- Ink-Jet-Verfahren keine

24.10.81

3151471

- 5 -

Druckplatten und daher ist das Verfahren weniger teuer als das Mehrfarbenducken unter Verwendung von Druckplatten, soweit die Anzahl der hergestellten Drucke gering ist. Aus diesem Grund hat man versucht, die Anwendbarkeit des Ink-Jet-Verfahrens auch auf dem Gebiet des Mehrfarbendruckes auszuweiten anstelle einer Beschränkung des Verfahrens auf das Gebiet der Aufzeichnung.

Da Kunstpapier und beschichtetes Papier wie es üblicherweise bei Druckverfahren verwendet wird eine sehr schlechte Druckfarbenabsorbierbarkeit aufweist, bleibt die Druckfarbe während längerer Zeit auf der Oberfläche nach Beendigung der Ink-Jet-Aufzeichnung und dadurch können Schäden an dem Bild entstehen, wenn der Drucker einen Teil der Vorrichtung berührt oder die aufgezeichnete Oberfläche verschmiert. Weiterhin können bei solchen Teilen, bei denen das Bild eine hohe Farbdichte aufweist, die großen Mengen an Druckfarben sich miteinander vermischen bevor sie absorbiert werden oder sie können verlaufen. Deshalb ist die Verwendung von solchem Papieren bei dem Ink-Jet-Verfahren unpraktisch.

Ein Aufzeichnungsblatt das beim Ink-Jet-Verfahren verwendet werden kann, muß folgende Eigenschaften gleichzeitig aufweisen:

Es muß ein klares Bild mit hoher Farbdichte liefern; es muß die Druckfarbe schnell genug absorbieren um ein Verlaufen der Druckfarbe zu verhindern und darüberhinaus muß es eine Diffusion von Druckfarbepunkten in horizontaler Richtung an der Oberfläche unterdrücken um die Auflösung zu erhöhen.

Es ist jedoch selbstverständlich, daß eine Beziehung zwischen der Druckfarbenabsorbierbarkeit und der Druck-

- farbendiffusion der horizontalen Richtung besteht, und zwar insofern, als eine Vergrößerung der Absorbierbarkeit einer Erhöhung der Diffusion in horizontaler Richtung bewirkt und eine Kontrolle der Diffusion in horizontaler
- 5 Richtung eine Verminderung der Absorbierbarkeit ergibt. Um diese Probleme zu lösen, hat man in der Praxis die Leimungsqualität des Papiers überwacht oder Füllstoffe mit großer spezifischer Oberfläche, wie Ton, Talkum, Calciumcarbonat, Harnstoff-Formaldehyd-Harze und der-
- 10 gleichen bei der Papierherstellung inkorporiert, wobei man Produkte erhielt, die in gewissem Maße für das Ink-Jet-Verfahren geeignet waren. Die meisten dieser Produkte ergeben Bilder mit einer klaren Farbtönung, ergeben jedoch keine Bilder die so attraktiv im Aussehen sind,
- 15 wie solche die man durch üblichen Mehrfarbendruck beim Offsetdruckverfahren erhält, selbst wenn sie zum Teil die vorerwähnten Anwendbarkeiten für das Ink-Jet-Verfahren aufweisen. So wird beispielsweise Ink-Jet-Aufzeichnungspapier welches mit einem Pigment mit hoher
- 20 Druckfarbenabsorbierbarkeit beschichtet ist, zum Beispiel mit einem nicht-kolloidalem Siliziumdioxidpulver, in der JA-OS 51, 583/80 beschrieben und ein "optical bar code printing"-Papier, das mit feinpulverisiertem Siliziumdioxid beschichtet ist, wird in der japanischen Patentveröffentlichung 790/78 beschrieben. Die bei diesem
- 25 Verfahren benötigten Siliziumdioxidpulver benötigen zu ihrer Bindung große Mengen an Bindemittel. So wird in der JA-OS 51, 583/80 beschrieben, daß man große Mengen von 20 bis 150 Teilen Binder pro 100 Teilen Siliziumdioxid verwenden muß. Eine erhöhte Menge an Binder verursacht aber das Auftreten von vielen kleinen Rissen in der getrockneten Deckfarbe und dadurch wird die Auflösung verschlechtert, weil die Druckfarbe in diese Risse läuft.
- 30
- 35 Für ein "optical bar code"-Druckpapier werden in der

24.10.01

3151471

- 7 -

japanischen Patentveröffentlichung 790/78 5 bis 20
Teile Bindemittel pro 100 Teile Siliziumdioxid verwendet.
Im allgemeinen kann man die Auflösung dadurch verbessern,
daß man die Menge an beschichtetem Siliziumdioxid erhöht
5 und infolgedessen soll die Menge an aufgebrachtem Sil-
ziumdioxid 10 g/m² oder mehr betragen um eine ausreichen-
de Auflösung zu erzielen. Wird der Binder jedoch nur in
einer Menge von 5 bis 20 Teilen verwendet, so kann das
Siliziumdioxid leicht von der Papierschicht abblättern,
10 so daß man eine Überzugsschicht mit einer ausreichenden
Aufzeichnung nicht erzielen kann. Man kann somit sagen,
daß eine Tendenz besteht, daß die Auflösung, die für die An-
wendbarkeit für das Ink-Jet-Verfahren wichtig ist, ab-
nimmt, unabhängig davon, ob der Anteil des Binders erhöht
15 oder die Menge des Überzugs verkleinert wird.

Aufgrund dieser Erfahrungen haben nun die vorliegenden
Erfinder Untersuchungen angestellt über die Menge des
Binders, die Menge des Überzugs und das Verfahren zum
20 Überziehen, mit dem Ziel ein Ink-Jet-Aufzeichnungspapier
oder ein "optical bar code"-Druckpapier mit ausgezeich-
neter Auflösung zu erhalten. Dabei ist es den Erfindern ge-
lungen, die Menge des Bindemittels zu erniedrigen und
trotzdem die Bindungsfestigkeit beizubehalten und dadurch
25 wird ein Aufzeichnungspapier mit hoher Auflösungskraft
erhalten.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Her-
stellung von Aufzeichnungspapier bei dem auf der Ober-
30 fläche eines Trägers ein Überzug vorliegt, aus
einem anorganischen Pigment und einem wäßrigen polymeren
Binder. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß
die Überzugsschicht erhalten wird durch zwei- oder mehrmalig
wiederholte Überzugsstufen. Jede Stufe umfaßt das Überziehen
36 mit einem Überzugsmittel aus 5 bis 18 Gewichtsteilen

des polymeren Binders mit 100 Gewichtsteilen des anorganischen Pigmentes, enthaltend 50 bis 100 Gewichtsteile synthetisches Siliziumdioxid, in einer Menge von 2 bis 9 g Feststoff/m² auf eine Seite des Trägers, worauf man anschließend trocknet.

Es wurde festgestellt, daß dann, wenn die Menge des wäßrigen Binders in der Überzugsschicht 5 bis 18 Gewichtsteile, bezogen auf das Pigment beträgt, die Bindungsfestigkeit nicht ausreichend ist und daß die Überzugsschicht von der Papieroberfläche abblättert, so daß das Produkt in der Praxis nicht anwendbar ist, wenn 10 g/m² oder mehr der Überzugsschicht auf einer Seite mit einem Überzugsverfahren aufgebracht wird, während man eine ausreichende Bindungsfestigkeit mit der vorerwähnten Menge des Bindemittels dann erzielt, wenn die Menge der Beschichtung pro Ansatz in dem Beschichtungsverfahren 9 g/m² oder weniger beträgt. Obwohl der Grund für dieses Phänomen noch nicht voll verstanden wird nimmt man an, daß je größer die Menge des Überzugs die in einem Ansatz aufgetragen wird ist, um so größer das Ausmaß der Bindemittelwanderung wird, und daß dadurch die Bindungsfestigkeit geschwächt wird.

Das erfindungsgemäß verwendete synthetische Siliziumdioxid wird auch als feinpulvriges Siliziumdioxid bezeichnet und schließt feinpulvriges Kieselsäureanhydrid, wäßrige Kieselsäure, Calciumsilicat und Aluminiumsilicat ein. Die Hauptverfahren zu deren Herstellung lassen sich in die folgenden 3 Verfahren aufteilen:

- (1) Trockenverfahren (thermische Zersetzung von Siliziumtetrachlorid)
- (2) Naßverfahren (Bildung eines Niederschlags aus Natriumsilikat und Säure, Kohlendioxid, einem Amoniumsalz, Aluminiumsulfat und dergleichen) und
- (3) Aerogelverfahren (Wärmebehandlung von Kieselgel)

24-10-01

3151471

- 9 -

und einer organischen Flüssigkeit, wie einem Alkohol, in einem Autoklaven).

Das nach dem Trockenverfahren erhaltene feinpulvrige
5 Siliziumdioxid hat einen Brechungsindex von 1,55, das nach dem Naßverfahren erhaltene einen Brechungsindex von 1,45 bis 1,46 und das nach dem Aerogelverfahren — erhaltene einen Brechungsindex von 1,45 bis 1,46 und Calciumsilicat hat einen Brechungsindex von 1,45 bis
10 1,47.

Bei der vorliegenden Erfindung kann dieses synthetische Siliziumdioxid allein als anorganisches Pigment verwendet werden. Es ist aber auch möglich, das synthetische
15 Siliziumdioxid mit anderen anorganischen Pigmenten zu verwenden. Als Pigment, das in Kombination mit synthetischen Siliziumdioxid verwendet werden kann, kommen solche Pigmente in Frage, wie sie üblicherweise beim Überziehen von Papier angewendet werden und es kann hier-
20 bei auf die anorganischen feinen Pulver verwiesen werden, die üblicherweise zur Verbesserung der Schreibeigenschaften verwendet werden. Beispiele hierfür sind Kaolinton, gemahlenes Calciumcarbonat, ausgefälltes Calciumcarbonat, Titanoxid, Bariumsulfat, Talkum, Zink-
25 oxid, feines Glaspulver, pulverisiertes Siliziumdioxid, Diatomeenerde, Aluminiumoxid, Calciumsilicat, Magnesiumcarbonat, Kolloidale Kieselsäure und dergleichen.

Untersuchungen der Erfinder haben ergeben, daß man die
30 Schreibeigenschaften mit dem Bleistift erheblich verbessern kann, ohne daß die Anwendbarkeit für das Ink-Jet-Verfahren und insbesondere die Klarheit bei einem Mehrfarbenaufzeichnungsbild verloren gehen, in dem man wenigstens ein die Schreibeigenschaften verbesserndes
35 Mittel aus einem anorganischen Feinpulver mit einem

24 10 1

3151471

- 10 -

Brechungsindex mit 1,44 bis 1,55 als das Pigment verwendet, das in Kombination mit dem synthetischen Siliziumdioxid verwendet werden kann. Obwohl der Grund hierfür noch nicht vollständig geklärt ist nimmt man an, daß

5 deshalb, weil der Brechungsindex von synthetischem Siliziumdioxid grob gesagt im Bereich von 1,45 bis 1,55 liegt, obwohl er etwas in Abhängigkeit von dem Herstellungsverfahren variieren kann,

10 die Auswahl eines Verbesserers für die Schreibeigenschaften mit einem Brechungsindex der in den gleichen Bereich wie oben fällt, es ermöglicht, daß eine zu große Lichtstreuung eliminiert wird, und daß dadurch die Undurchsichtbarkeit abnimmt und insgesamt die Schreibeigenschaften verbessert werden,

15 während die Klarheit der Druckfarbe erhalten bleibt.

Als anorganischen Pulver mit einem Brechungsindex von 1,44 bis 1,55, das als Verbesserer für die Schreibeigenschaften verwendet werden kann, sind feines

20 Glaspulver, pulverisiertes Siliziumdioxid, Diatomeerde, Aluminiumoxid, Magnesiumcarbonat, kolloidale Kieselsäure und dergleichen erwähnt werden, wobei feines Glaspulver, pulverisiertes Siliziumdioxid, Diatomeerde und kolloidales Siliziumdioxid das sich hauptsächlich aus Siliziumdioxid zusammensetzt besonders bevorzugt.

25

Der Anteil an dem Verbesserer für die Schreibeigenschaften in dem anorganischen Pigment beträgt 20 bis 50 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des letzteren.

30 Beträgt er weniger als 20 Gewichtsteile so sind die Schreibeigenschaften schlecht. Übersteigt er 50 Gewichtsteile, so ist die Farbbildbarkeit schlecht und auch die Druckfarbenabsorbierbarkeit ist unbefriedigend. Das Verhältnis von Schreibeigenschaftsverbesserer zu

35 synthetischem Siliziumdioxid liegt im Bereich von 5 : 95

24.12.1

3151471

- 11 -

bis 50 : 50 und vorzugsweise im Bereich von 15 : 85
bis 50 : 50.

Untersuchungen der Erfinder haben ergeben, daß die Druck-
5 farbenabsorbierbarkeit, die Klarheit des Farbtons und
die Auflösung (Grad der Diffusion der Druckfarben Punkte
in horizontaler Richtung) die alle bei einem Ink-Jet-
Aufzeichnungsblatt wichtig sind, verbessert werden
können, indem man zu der Druckfarbe 15 bis 30 Gewichts-
10 teile von nicht-filmbildenden Kunststoffteilchen (die
bei Umgebungstemperatur keinen Film bilden würden) mit einer
Teilchengröße von 0,02 bis 0,8 μ m zu 100 Gewichtsteilen
des anorganischen Pigmentes zugibt. Bevorzugte Beispiele
für diese nicht-filmbildenden Kunststoffteilchen sind
15 Styrolpolymere, wie Polystyrol, Polymethylstyrol, Poly-
methoxystyrol, Polychlorstyrol und dergleichen; Poly-
olefine und Polyhalogenolefine, wie Polyvinylchlorid,
Polyvinylcyclohexan, Polyethylen, Polypropylen, Poly-
vinylidenchlorid und dergleichen; und Polymere von
20 Estern von α , β -ethylenisch ungesättigten Säuren, wie
Polymethacrylate, Polychloracrylate, Polymethylmethacrylat
und dergleichen.

Copolymere die man erhält indem man 2 oder mehr der
25 bekannten Monomeren copolymerisiert können gleichfalls
verwendet werden. Von den vorerwähnten nicht-filmbilden-
den Plastikteilchen werden besonders solche von Polymeren
mit einer Teilchengröße von etwa 0,02 bis 0,8 μ m, wie man
sie durch Emulsionspolymerisation von ein oder mehreren
30 Arten von Vinylmonomeren, wie Styrol oder anderen aro-
matischen Vinylmonomeren, erhält, bevorzugt. Solche Poly-
meren sind in den wäßrigen Polymeren Bindemitteln un-
löslich und ihre Teilchen haben eine Ellipsenform. Wie
vorher erwähnt werden die nicht-filmbildenden Plastik-
35 teilchen in Mengen von 15 bis 30 Gewichtsteilen pro 100

- Gewichtsteile des anorganischen Pigmentes verwenden.
Liegen sie in weniger als 15 Gewichtsteilen vor, dann
kann man keine Verbesserung der Auflösung erwarten.
Übersteigt ihre Menge 30 Gewichtsteile, so wird die
5 Druckfarbenabsorbierbarkeit verschlechtert.

- Als wässriger polymerer Binder kann man Stärken, wie
oxidierte Stärke, veretherte Stärke, veresterte Stärke,
Dextrin und dergleichen; Zellulosederivate, wie Car-
10 boxymethylzellulose, Hydroxyethylzellulose und der-
gleichen; Casein, Gelatine, Soyabohnenprotein, Polyvinyl-
alkohol und deren Derivate; Laticis von konjugierten
Dienpolymere wie Maleinsäureanhydridharze, Styrol-
Butadien-Copolymere, Methylmethacrylat-Butadien-co-
15 polymere und dergleichen; Latices von Acrylpolymeren, wie
Polymeren und Copolymere von Acrylsäureestern oder Meth-
acrylsäureestern; Latices von Vinylpolymeren, wie
Ethylen-Vinylacetat-copolymere und dergleichen; Latices
von modifizierten Polymeren die man erhält, indem man
20 verschiedene Polymere mit einem funktionelle Gruppe
wie eine Carboxylgruppe, enthaltenden Monomer modifiziert;
hitzehärtbare synthetische Harzkleber, wie Melaminharz
und dergleichen verwenden.

- 25 Diese Binder werden dem Pigment in Mengen von 5 bis 15
Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Pigment zugegeben.

- Gewünschtenfalls kann man zusätzlich noch Dispergiermittel
für das Pigment, Verdicker, Fluiditätsmodifizierungsmittel,
30 Entschäumungsmittel, Antischäumungsmittel, Formtrennmittel,
Farbstoffe und dergleichen zugeben, sofern dadurch nicht
die charakteristischen Eigenschaften des Aufzeichnungss-
papiers gestört werden.

- 35 Als Beschichtungsvorrichtung kann man bei der vorliegenden

3151471

3151471

- 13 -

Erfindung die üblicherweise bei der Herstellung von pigmentbeschichteten Papier verwendeten anwenden, zum Beispiel Klingenbeschichtung, Lufrakelbeschichtung, Walzenbeschichtung, Bürstenbeschichtung, Gieslackierung
5 sowie alle weiteren Vorrichtungen und Verfahren die zu diesem Zweck verwendbar sind.

Nach dem Beschichten führt man die Trocknung auf üblichen Trocknungsvorrichtungen durch, zum Beispiel mit Gas-
10 Öfen, elektrischen Öfen, Wasserdampföfen, Heißluftöfen und dergleichen. Auf diese Weise erhält man ein überzogenes Blatt.

Erfindungsgemäß ist die Menge des Überzugs bei einem
15 Ansatz der aus Überziehen und Trocknen besteht auf den Bereich von 2 bis 9 g/m² pro eine Seite beschränkt. Es ist erforderlich, daß die Gesamtmenge des Überzugs 10 g/m² oder mehr und vorzugsweise 10 bis 25 g/m² beträgt, indem man zweimal oder öfter das Überzugs- und
20 Trocknungsverfahren wiederholt, wobei jedoch die Menge des pro Ansatz aufgetragenen Überzugs auf 2 bis 9 g/m² auf der gleichen Oberfläche beschränkt ist.

Als Träger ist Papier, das ausreichend geleimt wurde,
25 ungeleimtes Papier, thermoplastische synthetische Harzfolie und dergleichen ohne besondere Beschränkung geeignet. Als thermoplastische synthetische Harzfolien kommen solche aus Polyester, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polymethylmethacrylat, Zelluloseacetat, wie
30 sie üblicherweise verwendet werden, in Frage. Ein Blatt bei dem lediglich auf einen Träger eine Überzugsschicht aufgebracht wurde, hat keine ausreichende Glätte und Auflösung. Weiterhin ist das Bild das darauf durch Mehrfarbenaufzeichnung unter Verwendung des Ink-Jet-Ver-
35 fahrens erzeugt wurde unbefriedigend und sieht unattraktiv aus und

- man kann keine ausreichende Festigkeit der Überzugsschicht mit der geringsten Menge an Bindern erzielen. Die Oberflächenbeschaffenheit eines Ink-Jet-Bildes kann man verbessern, indem man nach den vorerwähnten
- 5 Beschichtungs- und Trocknungsstufen das Blatt mit der Überzugsschicht darauf durch Walzenspalte unter Erwärmung und Einwirkung von Druck in einem Superkalander, Glanzkalander und dergleichen behandelt und dabei die Oberfläche glättet und die Überzugsschicht verfestigt. Der
- 10 Super alender wird bei verhältnismäßig hohem Druck von etwa 200 kg/cm und mit einer Temperatur der Stahlwalzen von etwa 70°C betrieben. Für die Oberflächenbehandlung von Papier mit einem Glanzkalander wird das Papier einer Abrieboberflächenbehandlung unter Temperaturbedingungen
- 15 unterworfen, die ausreichen, um einen zeitweise plastischen Zustand auf der Papieroberfläche zu erzielen, worauf dann die Überzugsschicht für die Oberflächenvergütung gegen eine Walze gepreßt wird. Im allgemeinen wird ein Glanzkalander mit einem Druck von etwa 90 kg/cm und
- 20 somit niedriger als bei einem Superkalander betrieben, wobei die Temperatur des Glanzkalanders bis zu etwa 150°C betragen kann. Deshalb erfolgt bei der Bearbeitung mit einem Superkalander eine Kompression und Verdichtung der Überzugsschicht, wodurch manchmal die
- 25 Druckfarbenabsorbierbarkeit, die ein Element der Eignung für das Ink-Jet-Verfahren darstellt, erniedrigt wird. Dagegen wird bei der Verarbeitung in einem Glanzkalander die Oberflächenschicht zeitweilig in einen plastischen Zustand überführt und dadurch wird eine hoch qualitative
- 30 Oberflächenverbesserung erzielt, ohne daß das Substrat zu stark komprimiert wird. Infolgedessen erhält man beim Glanzkalandrieren eine voluminösere Oberfläche, die für die vorliegende Erfindung erwünscht ist, weil sich dadurch eine bessere Druckfarbenabsorbierbarkeit ergibt.

24.10.11

3151471

- 15 -

Falls man nicht-filmbildende Kunststoffteilchen verwendet ist es erforderlich, daß die bei der Verarbeitung in den Superkalander oder Glanzkalander an der Überzugsschicht einwirkende Temperatur nicht höher als eine
 5 Temperatur in der Nähe der Glasumwandlungstemperatur (Einfriertemperatur) der in der Überzugsschicht verwendeten nicht-filmbildenden Kunststoffteilchen liegt. Wird die Behandlung bei einer Temperatur von 30°C oder mehr oberhalb der Einfriertemperatur durchgeführt, dann
 10 findet eine Fusion und Filmbildung der nicht-filmbildenden Teilchen statt und es wird zwar eine Glätte erzielt, jedoch vermindert dieses Ergebnis die Druckfarbenabsorbierbarkeit, die für das Ink-Jet-Verfahren sehr wichtig ist.

15 Die Erfindung wird nachfolgenden in den Beispielen näher erläutert. Teile und Prozent sind dabei, wenn nicht anders angegeben, jeweils auf das Gewicht bezogen.

Die Messung der verschiedenen in den Beispielen erwähnten Eigenschaften wird nachfolgend erläutert:

- (1) Druckfarbenabsorptionsgeschwindigkeit:
 Die Zeit (Sekunden) von dem Augenblick, in dem
 0,0006 ml eines Druckfarbentropfens einer wäßrigen
 25 Tinte beim Ink-Jet-Verfahren auf die Oberfläche auftraf bis zu dem Moment, wenn dieser Tropfen vollständig absorbiert wurde, wurde mittels eines Mikroskops gemessen. Vorzugsweise beträgt die Druckfarbenabsorptionsgeschwindigkeit 3 Sek. oder weniger.
- 30 (2) Farbintensität (Reproduktionsfähigkeit):
 Vier Farbtönungen von wäßrigen Druckfarben, Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz wurden mit einer Ink-Jet-Vorrichtung aufgetragen und die Klarheit der
 35 Farbtöne wurde mit dem unbewaffneten Auge bewertet.

3151471

3151471

- 16 -

Die Klarheit nimmt zu mit der Bewertung von x über Δ bis zu o. Ein Papier mit der Bewertung für die Farbklarheit Δ oder mehr kann als Ink-Jet-Papier ohne Probleme verwendet werden.

5

(3) Festigkeit der Überzugsschicht:

Die Oberflächenfestigkeit der Überzugsschicht wurde bewertet, indem man eine Probe mit einer Druckfarbe mit einer bestimmten Zügigkeit mittels eines RI Printability Tester (hergestellt von Akira Seisakusho) bedruckte und mit dem Auge das Abblättern der Überzugsschicht an der Oberfläche der Probe untersuchte. Die Festigkeit der Überzugsschicht wird schwächer in dem Maße wie die Bewertung von o nach x übergeht.

15

(4) Auflösung:

Ein Druckfarbentropfen einer wässrigen Druckfarbe für das Ink-Jet-Verfahren mit einem Durchmesser von 100 μm wurde an die Oberfläche der Probe angebracht. Nachdem die Druckfarbe absorbiert worden war, wurde die Fläche die durch den Druckfarbentropfen markiert worden war gemessen und daraus wurde der Durchmesser (μm) berechnet. Ein kleinerer Durchmesser bedeutet eine bessere Auflösung. Im allgemeinen kann ein Papier, das einen Durchmesser von 350 μm oder weniger ergibt, als Ink-Jet-Papier ohne Probleme verwendet werden. Ein Ink-Jet-Papier von dem man eine besonders hohe Auflösung verlangt, sollte vorzugsweise einen Durchmesser von 250 μm oder weniger ergeben.

20

25

30

Beispiele 1 bis 5:

100 Teile synthetisches Siliziumdioxid wurden in 300

35

24.12.81

3151471

- 17 -

Teilen Wasser dispergiert unter Erhalt einer Aufschlammung mit einer Konzentration an synthetischem Siliziumdioxid von 25 %. Dazu wurden 100 Teile einer 10%-igen wäßrigen Lösung von Polyvinylalkohol gegeben und gründlich gerührt, so daß man eine Deckfarbe mit einer Konzentration an synthetischem Siliziumdioxid von 20 % erhielt.

Diese Deckfarbe wurde auf eine Unterlage mit einem Basisgewicht von 65 g/m^2 und einem Stoechigt-Leimungsgrad von 20 Sekunden aufgetragen, und zwar so, daß die Menge der Beschichtung auf einer Seite und die Anzahl der Wiederholungen der Beschichtungen entsprechend den Angaben in Tabelle 1 vorgenommen wurden. Die Beschichtung selbst erfolgte mit einer Lüftrakelvorrichtung. Nach der Beschichtung wurde die Probe getrocknet und die Oberfläche mit einem Superkalander geglättet unter Erhalt eines Aufzeichnungspapiers.

20

Tabelle 1

| 25 | Nr. | Beschichtungsmenge 1. Auftrag (g/m^2) | Beschichtungsmenge 2. Auftrag (g/m^2) | Beschichtungsmenge 3. Auftrag (g/m^2) |
|----|---------------------------|--|--|--|
| | | | | |
| 30 | Beispiel 1 | 2 | 5 | - |
| | " 2 | 5 | 5 | - |
| | " 3 | 8 | 5 | - |
| | " 4 | 7,5 | 7,5 | - |
| | " 5 | 5 | 5 | 5 |
| 35 | Vergleichs- beispiel 1 | 11 | - | - |
| | " 2 | 13 | - | - |
| | " 3 | 15 | - | - |

Die Eignung dieser Aufzeichnungspapiere für das Ink-Jet-Verfahren wurden geprüft und die Ergebnisse werden in Tabelle 2 gezeigt.

- 5 Aus Tabelle 2 wird erkennbar, daß bei den Proben der Beispiele 1 bis 5, wo der Überzug zwei- oder mehrmals mit Überzugsmengen pro Ansatz von 2 bis 9 g/m² durchgeführt wurden, sowohl eine gute Auflösung als auch eine gute Bindefestigkeit aufweisen.

10

Tabelle 2

| 15 | Probe | Auflösung (µm) | Festigkeit der Überzugsschicht |
|----|---------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| | Beispiel 1 | 180 | ⊙ |
| | " 2 | 160 | ⊙ |
| | " 3 | 155 | ⊙ |
| 20 | " 4 | 150 | ⊙ |
| | " 5 | 150 | ⊙ |
| | Vergleichs- beispiel 1 | 160 | x |
| | " 2 | 153 | x |
| 25 | " 3 | 151 | x |

Beispiele 6 bis 8:

- 30 80 Teile synthetisches Siliziumdioxid wurden mit 20
Teilen Glaspulver unter Erhalt von 100 Teilen eines
anorganischen Pigmentes vermischt. Zu 100 Teilen dieses
anorganischen Pigmentes wurden die in Tabelle 3 gezeig-
ten unterschiedlichen Mengen einer 20%-igen wäßrigen
35 Polyvinylalkohollösung zugegeben und anschließend

erfolgte eine Verdünnung mit Wasser bis zu einer Konzentration der Überzugsmasse von 20 %.

Die Deckfarbe wurde mit einem Lufrakel auf eine Unterlage aufgetragen, wobei die Menge des Überzugs beim erstmaligen Auftrag 6 g/m^2 pro Seite betrug. Nach dem Trocknen erfolgte eine weitere Beschichtung und Trocknung, wobei bei dem zweiten Überzug die aufgetragene Menge 7 g/m^2 betrug. Dann wurde die Oberfläche mittels eines Superkalanders geglättet unter Erhalt eines Aufzeichnungspapiers.

Zum Vergleich wurden die Proben, die nur einen Überzug erhalten hatten in gleicher Weise endbehandelt.

Tabelle 3

| 20 | Nr. | Menge an PVA (Feststoff) pro 100 Teile anorganisches Pigment (Teile) | Überzugs- menge 1. Auftrag (g/m^2) | Überzugs- menge 2. Auftrag (g/m^2) |
|----|---------------------------|---|--|--|
| | | | | |
| 25 | Vergleichs- beispiel 4 | 3 | 6 | 7 |
| | Beispiel 6 | 5 | 6 | 7 |
| | Beispiel 7 | 10 | 6 | 7 |
| | Beispiel 8 | 18 | 6 | 7 |
| 30 | Vergleichs- beispiel 5 | 25 | 6 | 7 |
| | Vergleichs- beispiel 6 | 40 | 6 | 7 |
| | Vergleichs- beispiel 7 | 25 | 13 | - |
| | Vergleichs- beispiel 8 | 40 | 13 | - |

Die Eignung für das Ink-Jet-Verfahren dieser Papiere wurde gemessen und die Ergebnisse werden in Tabelle 4 gezeigt.

5

Tabelle 4

| Nr. | Druckfarbenabsorptionsgeschwindigkeit (Sek.) | Farbleuchtkraft | Festigkeit d. Überzugsschicht | Auflösung (µm) |
|-----|--|-----------------|-------------------------------|----------------|
| 15 | Vergleichsbeispiel 4 | ○ | x | 150 |
| | Beispiel 6 | ○ | ○ | 155 |
| | Beispiel 7 | ○ | ○ | 162 |
| 20 | Beispiel 8 | ○ | ○ | 180 |
| | Vergleichsbeispiel 5 | △ | ○ | 260 |
| | Vergleichsbeispiel 6 | x | ○ | 310 |
| 25 | Vergleichsbeispiel 7 | △ | x | 270 |
| | Vergleichsbeispiel 8 | x | △ | 320 |

30

Aus Tabelle 4 wird ersichtlich, daß die Proben der Beispiele 6 bis 8 bei dem die Gesamtmenge des Bindemittels 5 bis 18 Teile betrug und das Überzugsverfahren zweimal wiederholt wurde, den anderen Proben hinsichtlich Druck-
 35 farbenabsorptionsgeschwindigkeit, Leuchtkraft der Farbe und Auflösung überlegen sind.